

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-208825

(43) 公開日 平成8年(1996)8月13日

(51) Int.Cl.<sup>6</sup>

C 0 8 G 64/30

識別記号

N P U

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数1 O L (全 11 頁)

(21) 出願番号 特願平7-15058

(22) 出願日 平成7年(1995)2月1日

(71) 出願人 000003001

帝人株式会社

大阪府大阪市中央区南本町1丁目6番7号

(72) 発明者 佐々木 勝司

山口県岩国市日の出町2番1号 帝人株式会社岩国研究センター内

(72) 発明者 船越 渉

山口県岩国市日の出町2番1号 帝人株式会社岩国研究センター内

(72) 発明者 平田 滋己

山口県岩国市日の出町2番1号 帝人株式会社岩国研究センター内

(74) 代理人 弁理士 前田 純博

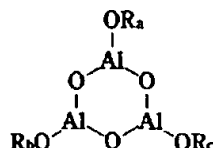
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 芳香族ポリカーボネートの製造方法

(57) 【要約】

【目的】本発明は、溶融重合法により、着色がなく異物の生成の少ない芳香族ポリカーボネートを製造する方法を提供することを目的とする。

【構成】本発明は、芳香族ジヒドロキシ化合物とジアールカーボネートとを溶融重縮合してポリカーボネートを製造する際に、(A) 含窒素塩基性化合物、(B) アルカリ金属化合物および/またはアルカリ土類金属化合物および(C) 下記一般式で表される環状アルミニウム化合物

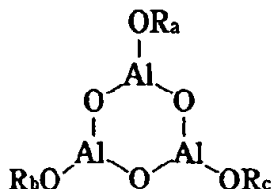


〔式中、Ra、RbおよびRcは各々独立に炭素数1~20の1価の炭化水素基を表す。〕からなる触媒の存在下、反応を行うことを特徴とする芳香族ポリカーボネートの製造方法である。

1

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】芳香族ジヒドロキシ化合物とジアリールカーボネートとを溶融重縮合してポリカーボネートを製造する際に、(A) 含窒素塩基性化合物、(B) アルカリ金属化合物および/またはアルカリ土類金属化合物および(C) 下記一般式で表される環状アルミニウム化合物【化1】



【式中、 $R_a$ 、 $R_b$ および $R_c$ は各々独立に炭素数1~20の1価の炭化水素基を表す。】からなる触媒の存在下、反応を行うことを特徴とする芳香族ポリカーボネートの製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、ポリカーボネートの製造方法に関する。さらに詳しくは重合反応速度、色相、耐熱性等に優れた芳香族ポリカーボネートの製造方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】ポリカーボネートは、耐衝撃性等機械的特性に優れ、しかも耐熱性、透明性などにも優れており、広く用いられている。このようなポリカーボネートの製造方法としては、ビスフェノールなどの芳香族ジヒドロキシ化合物とホスゲンとを直接反応させる方法(界面法)、あるいはビスフェノールなどの芳香族ジヒドロキシ化合物とジフェニルカーボネートなどのジアリールカーボネートとを溶融状態でエステル交換反応(溶融法)させる方法などが知られている。

【0003】このような製造方法の内、芳香族ジヒドロキシ化合物とジアリールカーボネートとのエステル交換反応によってポリカーボネートを製造する方法について説明すると、この方法は、触媒として、金属の有機酸塩、無機酸塩、酸化物、水酸化物、水素化物あるいはアルコラートなどを使用して減圧下に芳香族ジヒドロキシ化合物とジアリールカーボネートとを、例えば最終的に250~330℃に加熱して溶融しながらエステル交換反応させる方法である。

【0004】この方法は、前述の界面法と比較してポリカーボネートを安価に製造できるという利点を有しているが、反面ポリマーが長時間高温にさらされるために色相が好ましくないという問題点があった。このような色相の改善を行うために各種触媒が提案されているが、界面法にて重合したポリカーボネートに劣り、いまだ充分ではない。

【0005】溶融重合法では触媒の存在下、高温、減圧

2

下、反応を行うため、ポリマーが着色しやすく、副反応による分岐構造に起因する着色の少ないポリカーボネートを製造するためいくつかの触媒系例えば、テトラアルキルアンモニウムヒドロキシとアルカリ金属、アルカリ土類金属を組み合わせた、触媒系が提案されている。しかし、アルカリ金属化合物を使用すると反応条件によってはポリマー中に分岐構造によると考えられる塩化メチレン等の溶媒に不溶成分が生成することがある。分岐構造による不溶物の生成は、重合度が大になる程顕著になる。

10

【0006】また得られたポリカーボネートの成型加工時の重合度低下が大きい場合がある。さらに、樹脂が高温雰囲気さらされるため、酸化反応、その他の分解反応、副反応により、着色、不溶化、異物の生成、分子量低下等の問題がある。

## 【0007】

【発明が解決しようとする課題】したがって本発明は、溶融重合法により、着色がなく、また得られたポリカーボネートの成型加工時に、樹脂の着色、異物の生成の少ない芳香族ポリカーボネートの製造方法を提供することを目的とする。

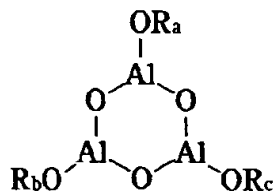
## 【0008】

【課題を解決するための手段】本発明は、特定の触媒系の存在下に重合を行うことにより、着色がほとんど無く、しかも溶媒に可溶性の高分子量ポリカーボネートが製造しうることを見出したことを特徴とする。

【0009】すなわち、本発明は、芳香族ジヒドロキシ化合物とジアリールカーボネートとを溶融重縮合してポリカーボネートを製造する際に、(A) 含窒素塩基性化合物、(B) アルカリ金属化合物および/またはアルカリ土類金属化合物および(C) 下記一般式で表される環状アルミニウム化合物

## 【0010】

## 【化2】



40

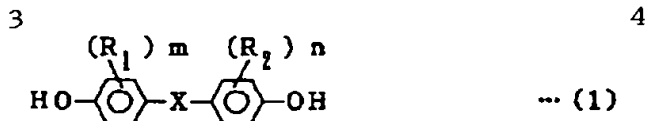
【0011】【式中、 $R_a$ 、 $R_b$ および $R_c$ は各々独立に炭素数1~20の1価の炭化水素基を表す。】からなる触媒の存在下、反応を行うことを特徴とする芳香族ポリカーボネートの製造方法である。

【0012】本発明に使用しうる芳香族ジヒドロキシ化合物としては特に限定されないが、下記式(1)で示される化合物を挙げることができる。

## 【0013】

## 【化3】

50

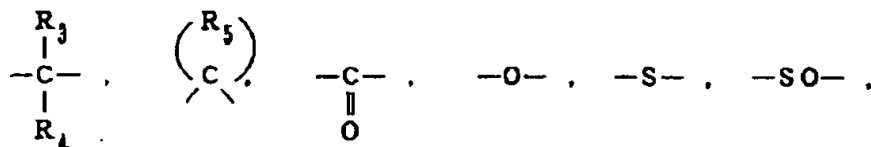


【0014】式中Xは、

【0015】

\*【化4】

\*



$-SO_2-$ または直接接合

【0016】である。

【0017】ここで、 $R_3$ 、 $R_4$ は同一または異なり、水素原子、ハロゲン原子または炭素数1~12の炭化水素基である。炭化水素基としては、炭素数1~12の脂肪族炭化水素基あるいは炭素数6~12の芳香族炭化水素基が好ましい。かかる脂肪族炭化水素基として、アルキル基、アルケニル基等が挙げられ、メチル基、エチル基、プロピル基等が例示される。また芳香族炭化水素基としては置換もしくは非置換のフェニル基、ナフチル基等が挙げられる。ハロゲン原子としては塩素、臭素、ヨウ素等が挙げられる。

【0018】 $R_5$ は炭素数4~20の2価の炭化水素基であり、アルキレン基、アルケニレン基等の脂肪族炭化水素基が挙げられ、ブチレン基、ペンチレン基等が例示される。

【0019】式中、 $R_1$ 、 $R_2$ は同一または異なり、ハロゲン原子または炭素数1~12の1価の炭化水素基である。炭化水素基としては、炭素数1~12の脂肪族炭化水素基あるいは炭素数6~12の芳香族基を挙げることができる。脂肪族炭化水素基として、アルキル基、アルケニル基等が例示でき、より具体的には、メチル基、エチル基、プロピル基等が挙げられる。また芳香族基としては置換もしくは非置換のフェニル基、ナフチル基等が挙げられる。ハロゲン原子としては塩素、臭素、ヨウ素等が挙げられる。

【0020】式中、 $m$ 、 $n$ は同一または異なり、0または1~4の整数を表す。具体的には、以下に示す化合物を挙げることができる。ビス(4-ヒドロキシフェニル)メタン、1, 1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)エタン、2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)ブタン、2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)オクタン、ビス(4-ヒドロキシフェニル)フェニルメタン、2, 2-ビス(4-ヒドロキシ-3-メチルフェニル)プロパン、1, 1-ビス(4-ヒドロキシ-7-メチルフェニル)プロパン、2, 2-ビス(4-ヒドロキシ-3-ブromoフェニル)プロパンなどのビス(ヒドロキシ※50

※アリール) アルカン類、1, 1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)シクロペンタン、1, 1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)シクロヘキサンなどのビス(ヒドロキシアリール)シクロアルカン類、4, 4'-ジヒドロキシジフェニルエーテル、4, 4'-ジヒドロキシ-3, 3'-ジメチルフェニルエーテルなどのジヒドロキシアリールエーテル類、4, 4'-ジヒドロキシジフェニルスルフィド、4, 4'-ジヒドロキシ-3, 3'-ジメチルジフェニルスルフィドなどのジヒドロキシジアリールスルフィド類、4, 4'-ジヒドロキシジフェニルスルホキシド、4, 4'-ジヒドロキシ-3, 3'-ジメチルジフェニルスルホキシドなどのジヒドロキシジアリールスルホキシド類、4, 4'-ジヒドロキシジフェニルスルホン、4, 4'-ジヒドロキシ-3, 3'-ジメチルジフェニルスルホンなどのジヒドロキシジアリールスルホン類、9, 9-ビス(4-ヒドロキシフェニル)フルオレンなどのジヒドロキシジアリール類が挙げられる。

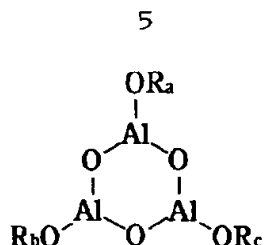
【0021】これらのうちでは特に2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン(ビスフェノールA)が好ましく用いられる。これらの芳香族ジヒドロキシ化合物は単独あるいは組み合わせて用いることができる。

【0022】ジアリールカーボネートは、炭素数6~20の置換されていてもよいアリール基を有するカーボネートであれば特に限定されないが、具体的には、ジフェニルカーボネート、ジトリールカーボネート、ビス(クロロフェニル)カーボネート、 $m$ -クレジルカーボネート、ジナフチルカーボネート、ビス(ジフェニル)カーボネートなどを挙げることができる。上記のようなジアリールカーボネートは芳香族ジヒドロキシ化合物1モルに対して、通常1.0~1.30モル、好ましくは1.01~1.20モルの量で用いられることが望ましい。

【0023】本発明で使用する触媒は、(A)含窒素塩基性化合物、(B)アルカリ金属化合物および/またはアルカリ土類金属化合物および(C)下記一般式で表される環状アルミニウム化合物

【0024】

【化5】



【0025】〔式中、 $R_a$ 、 $R_b$ および $R_c$ は各々独立に炭素数1～20の1価の炭化水素基を表す。〕からなる。

【0026】(A) 含窒素塩基性化合物の具体的な例としては、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド ( $Me_4NOH$ )、テトラエチルアンモニウムヒドロキシド ( $Et_4NOH$ )、テトラブチルアンモニウムヒドロキシド ( $Bu_4NOH$ )、トリメチルベンジルアンモニウムヒドロキシド (フェニル- $CH_2(Me)_3NOH$ ) などのアルキル、アリール、アルアリール基などを有するアンモニウムヒドロキシド類、トリメチルアミン、トリエチルアミン、ジメチルベンジルアミン、トリフェニルアミンなどの三級アミン類、 $R_2NH$  (式中 $R$ はメチル、エチルなどのアルキル、フェニル、トリルなどのアリール基などである) で示される二級アミン類、 $RNH_2$  (式中 $R$ は上記と同じである) で示される一級アミン類、2-メチルイミダゾール、2-フェニルイミダゾールなどのイミダゾール類、テトラメチルアンモニウムアセテート ( $Me_4NOCOC_2H_5$ ) などのアンモニウムカルボキシレート類、あるいはテトラメチルアンモニウムボロハイドライド ( $Me_4NBH_4$ )、テトラブチルアンモニウムテトラフェニルボレート ( $Bu_4NBPPh_4$ )、テトラメチルアンモニウムテトラフェニルボレート ( $Me_4NBPPh_4$ ) などの塩基性塩を挙げることができる。

【0027】これらのうち、アンモニウムヒドロキシド類が好ましく、さらにテトラメチルアンモニウムヒドロキシド ( $Me_4NOH$ ) が特に好ましい。これらの化合物は1種または2種以上併用しても良い。

【0028】(B) アルカリ金属化合物、アルカリ土類金属化合物としては、これらの水酸化物、炭酸水素塩、炭酸塩、酢酸塩、水素化ホウ素塩、ステアリン酸塩、安息香酸塩、ビスフェノールとの塩等がある。

【0029】アルカリ金属化合物の具体的な例としては、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化リチウム、炭酸水素ナトリウム、炭酸水素カリウム、炭酸水素リチウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、炭酸リチウム、酢酸ナトリウム、酢酸カリウム、酢酸リチウム、ステアリン酸ナトリウム、ステアリン酸カリウム、ステアリン酸リチウム、安息香酸ナトリウム、安息香酸カリウム、安息香酸リチウム、リン酸水素二ナトリウム、リン

6

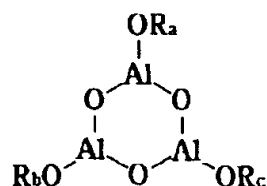
酸水素二カリウム、リン酸水素二リチウム、ビスフェノールAの二ナトリウム塩、二カリウム塩、二リチウム塩、フェノールのナトリウム塩、カリウム塩、リチウム塩などを挙げることができる。

【0030】また、アルカリ土類金属化合物の具体的な例としては、水酸化カルシウム、水酸化バリウム、水酸化マグネシウム、水酸化ストロンチウム、炭酸水素カルシウム、炭酸水素バリウム、炭酸水素マグネシウム、炭酸水素ストロンチウム、炭酸カルシウム、炭酸バリウム、炭酸マグネシウム、炭酸ストロンチウム、酢酸カルシウム、酢酸バリウム、酢酸マグネシウム、酢酸ストロンチウム、ステアリン酸カルシウム、ステアリン酸バリウム、ステアリン酸マグネシウム、ステアリン酸ストロンチウムなどを挙げることができる。これらの化合物は1種または2種以上併用しても良い。

【0031】(C) 環状アルミニウム化合物は下記一般式

【0032】

【化6】



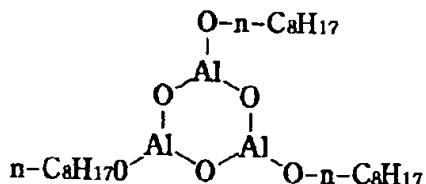
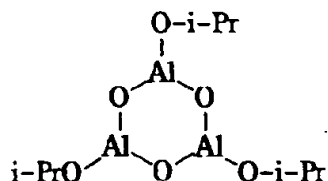
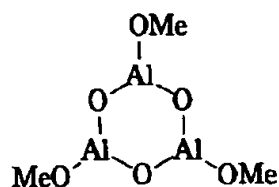
【0033】で表される化合物である。ここで、 $R_a$ 、 $R_b$ および $R_c$ は各々独立に炭素数1～20の1価の炭化水素基を表し、炭素数1～12の1価の脂肪族炭化水素基、炭素数5～12の1価の脂環族炭化水素基、炭素数6～20の芳香族炭化水素基が好ましい。より好ましくは、 $R_a$ 、 $R_b$ および $R_c$ は各々独立に、炭素数1～8の1価の脂肪族炭化水素基、炭素数5～8の1価の脂環族炭化水素基、炭素数6～12の芳香族炭化水素基が好ましい。脂肪族炭化水素基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、オクチル基、プロベニル基等のアルキル基、アルケニル基等が挙げられ、脂環族炭化水素基としては、シクロペンチル基、シクロヘキシル基等のシクロアルキル基等が挙げられ、芳香族基としては、置換されてもよいフェニル基、ナフチル基等が挙げられる。これらの化合物は1種または2種以上併用しても良い。

【0034】環状アルミニウム化合物の具体的な例としては、以下の化合物が挙げられる。下記式中、 $Me$ はメチル基、 $Et$ はエチル基、 $i-Pr$ はイソプロピル基、 $n-Bu$ はノルマルブチル基、 $Ph$ はフェニル基を表わす。

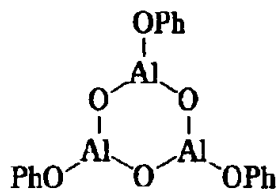
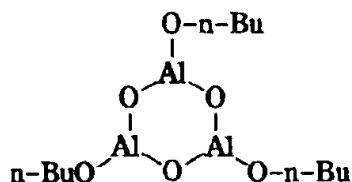
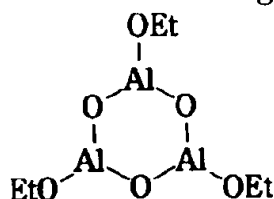
【0035】

【化7】

7



8



【0036】これらの触媒の使用量としては芳香族ジヒドロキシ化合物1モルに対し、(A)含窒素塩基性化合物を $10^{-6}$ ～ $10^{-1}$ モル、(B)アルカリ金属化合物および／またはアルカリ土類金属化合物を $10^{-8}$ ～ $10^{-4}$ モル、(C)環状アルミニウム化合物を $10^{-9}$ ～ $10^{-3}$ モルの範囲で使用する事が好ましい。さらに好ましくは、芳香族ジヒドロキシ化合物1モルに対し、

(A)含窒素塩基性化合物を $10^{-5}$ ～ $10^{-3}$ モル

(B)アルカリ金属化合物および／またはアルカリ土類金属化合物を $10^{-7}$ ～ $10^{-5}$ モル

(C)環状アルミニウム化合物を $10^{-7}$ ～ $10^{-5}$ モルの範囲で使用する事が好ましい。

【0037】この範囲を超えると着色あるいは分岐成分が生成しやすく、またこの範囲以下では触媒の効果が低く、十分な反応速度が得られず、物性が低下しやすい。

【0038】本発明において、触媒の仕込み方法は固形状でも液状でも問わないが、好ましくは溶液または懸濁液状である。溶液または懸濁液とする際の濃度は液体状態で取り扱える濃度であればよく、好ましくは30重量%以下、より好ましくは20重量%以下である。該溶液または懸濁液中に溶存する酸素濃度は100ppm以下が好ましく、さらに好ましくは50ppm以下、よりさらに好ましくは10ppm以下が好ましい。この範囲を超えると溶存酸素の影響により着色あるいは分岐成分が生成しやすい。

【0039】また、本発明においては、重合開始前、重合途中、重合終了後のうち少なくとも1回以上溶融状態で各種の安定剤を加えることも好ましい。該安定剤としては、イオウ含有酸性化合物および／または該酸性化合物

\*物から形成される誘導体、フェノール系安定剤チオエテル系安定剤、リン系安定剤、ヒンダードアミン系安定剤、エポキシ化合物、サリチル酸系紫外線吸収剤、ベンゾトリアゾール系紫外線吸収剤等を挙げることができる。

【0040】イオウ含有酸性化合物および／または該酸性化合物から形成される誘導体としては、亜硫酸、硫酸、スルフィン酸系化合物、スルホン酸系化合物およびこれらの誘導体を挙げることができる。具体的に、硫酸誘導体としては、ジメチル硫酸、ジエチル硫酸、硫酸、ジプロピル硫酸、ジブチル硫酸、ジフェニル硫酸、ジメチル亜硫酸、ジエチル亜硫酸、ジフェニル亜硫酸、ドデシル硫酸ナトリウム、ヘキサデシル硫酸ナトリウム、ブチル硫酸ジメチルブチルヘキサデシルアンモニウム、エチル硫酸ジメチルエチルヘキサデシルアンモニウム、メチル硫酸トリメチルヘキサデシルアンモニウムなどを挙げることができる。

【0041】スルフィン酸系化合物としては、ベンゼンスルフィン酸、トルエンスルフィン酸、ナフタレンスルフィン酸などを挙げることができる。スルホン酸系化合物およびこの誘導体としては、以下のような化合物を挙げることができる。すなわち、ベンゼンスルホン酸、p-トルエンスルホン酸などのスルホン酸、ベンゼンスルホン酸メチル、ベンゼンスルホン酸エチル、ベンゼンスルホン酸ブチル、ベンゼンスルホン酸オクチル、ベンゼンスルホン酸フェニル、p-トルエンスルホン酸メチル、p-トルエンスルホン酸エチル、p-トルエンスルホン酸ブチル、p-トルエンスルホン酸オクチル、p-トルエンスルホン酸フェニルなどのスルホン酸エステ

ル、p-トルエンスルホン酸アンモニウム、p-トルエンスルホン酸テトラブチルホスホニウム、ドデシルベンゼンスルホン酸テトラフェニルホスホニウムなどのスルホン酸アンモニウム塩を挙げることができる。

【0042】これらの化合物は、単独で、あるいは組み合わせる用いることができる。これらの内、[B] pKa値が3以下であるイオン含有酸性化合物および該酸性化合物から形成される誘導体として、スルホン酸系化合物およびこの誘導体が好ましく用いられ、特にベンゼンスルホン酸、ベンゼンスルホン酸ブチル、p-トルエンスルホン酸、p-トルエンスルホン酸エチル、p-トルエンスルホン酸ブチル、ドデシル硫酸ナトリウム、メチル硫酸トリメチルヘキサデシルアンモニウム、p-トルエンスルホン酸テトラブチルホスホニウム、ドデシルベンゼンスルホン酸テトラフェニルホスホニウムが好ましく用いられる。

【0043】フェノール系安定剤としては、例えば、n-オクタデシル-3-(4-ヒドロキシ-3', 5'-ジ-tert-ブチルフェニル)プロピオネート、テトラキス[メチレン-3-(3', 5'-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]メタン、1, 1, 3-トリス(2-メチル-4-ヒドロキシ-5-tert-ブチルフェニル)ブタン、ジステアリル(4-ヒドロキシ-3-メチル-5-tert-ブチル)ベンジルマロネート、4-ヒドロキシジメチル-2, 6-ジ-tert-ブチルフェノール等が挙げられ、これらを単独で用いても2種以上混合して用いても良い。

【0044】チオエーテル系安定剤としては、例えば、ジラウリル・チオジプロピオネート、ジステアリル・チオジプロピオネート、ジミリスチル-3, 3'-チオジプロピオネート、ジトリデシル-3, 3'-チオジプロピオネート、ペンタエリスリトール-テトラキス(β-ラウリル-チオプロピオネート)等が挙げられ、これらを単独で用いても2種以上混合しても良い。

【0045】また、リン系安定剤としては、例えば、ビス(2, 4-ジ-tert-ブチルフェニル)ペンタエリスリチルジホスファイト、ジフェニルデシルホスファイト、フェニルイソオクチルホスファイト、2-エチルヘキシルジフェニルホスファイト等のアリールアルキルホスファイト；トリメチルホスファイト、トリエチルホスファイト、トリブチルホスファイト、トリオクタデシルホスファイト、ジステアリルペンタエリスリチルジホスファイト、トリス(2-クロロエチル)ホスファイト、トリス(2, 3-ジクロロプロピル)ホスファイト等のトリアルキルホスファイト；トリシクロヘキシルホスファイト等のトリシクロアルキルホスファイト；トリフェニルホスファイト、トリクレジルホスファイト、トリス(エチルフェニル)ホスファイト、トリス(2, 4-ジ-tert-ブチルフェニル)ホスファイト、トリス(ヒドロキシフェニル)ホスファイト等のトリアリールホスファイ

ト；トリメチルホスフェート、トリエチルホスフェート、トリブチルホスフェート、トリオクタデシルホスフェート、ジステアリルペンタエリスリチルホスフェート、トリス(2-クロロエチル)ホスフェート等のトリアルキルホスフェート；トリシクロヘキシルホスフェート等のトリシクロアルキルホスフェート；トリフェニルホスフェート、トリクレジルホスフェート、トリス(ノニルフェニル)ホスフェート、2-エチルフェニルジフェニルホスフェート等のトリアリールホスフェート等が挙げられ、これらを単独で用いても2種以上混合しても良い。

【0046】またヒンダードアミン系安定剤としては、例えば、ビス(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル)セバケート、8-ベンジル-7, 7, 9, 9-テトラメチル-3-オクチル-1, 2, 3-トリアザスピロ[4, 5]ウンデカン-2, 4-ジオン、テトラキス(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル)1, 2, 3, 4-ブタンテトラカルボキシレートなどが挙げられ、これらを単独で用いても2種以上混合しても良い。

【0047】本発明では、安定剤として、エポキシ化合物を使用することができる。かかるエポキシ化合物として、1分子中にエポキシ基を1個以上有する化合物が用いられる。

【0048】このようなエポキシ化合物として、具体的には、エポキシ化大豆油、エポキシ化アマニ油、フェニルグリシジルエーテル、tert-ブチルフェニルグリシジルエーテル、3, 4-エポキシシクロヘキシルメチル-3', 4'-エポキシシクロヘキシルカルボキシレート、3, 4-エポキシシクロヘキシルエチレンオキシド、シクロヘキシルメチル-3, 4-エポキシシクロヘキシルカルボキシレート、3, 4-エポキシ-6-メチルシクロヘキシルメチル-6'-メチルシクロヘキシルカルボキシレート、ビスフェノール-Aジグリシジルエーテル、フタル酸のジグリシジルエステル、ヘキサヒドロフタル酸のジグリシジルエーテル、フタル酸のジグリシジルエステル、ヘキサヒドロフタル酸のジグリシジルエステル、ビス-エポキシジシクロペンタジエンエーテル、ビス-エポキシエチレングリコール、ビス-エポキシシクロヘキシルアジベート、ブタジエンジエポキシド、テトラフェニルエチレンエポキシド、オクチルエポキシタレート、エポキシ化ポリブタジエン、3, 4-ジメチル-1, 2-エポキシシクロヘキサン、3, 5-ジメチル-1, 2-エポキシシクロヘキサン、3-メチル-5-tert-ブチル-1, 2-エポキシシクロヘキサン、オクタデシル-2, 2-ジメチル-3, 4-エポキシシクロヘキシルカルボキシレート、N-ブチル-2, 2-ジメチル-3, 4-エポキシシクロヘキシルカルボキシレート、シクロヘキシル-2-メチル-3, 4-エポキシシクロヘキシルカルボキシレート、N-ブチル-2,

## 11

2-ジメチル-3, 4-エポキシ-5-メチルシクロヘキシルカルボキシレート、オクタデシル-3, 4-エポキシシクロヘキシルカルボキシレート、2-エチルヘキシル-3', 4'-エポキシシクロヘキシルカルボキシレート、4, 6-ジメチル-2, 3-エポキシシクロヘキシル-3', 4'-エポキシシクロヘキシルカルボキシレート、4, 5-エポキシ無水テトラヒドロフタル酸、3-tert-ブチル-4, 5-エポキシ無水テトラヒドロフタル酸、ジエチル-4, 5-エポキシ-シス-1, 2-シクロヘキシルジカルボキシレート、ジ-n-ブチル-3-tert-ブチル-4, 5-エポキシ-シス-1, 2-シクロヘキシルジカルボキシレートなどを挙げることができる。

【0049】サリチル酸系紫外線吸収剤としては、具体的には、フェニルサリシレート、p-tert-ブチルフェニルサリシレートが挙げられる。ベンゾフェノン系紫外線吸収剤としては、2, 4-ジヒドロキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノン、2, 2'-ジヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノン、2, 2'-ジヒドロキシ-4, 4'-ジメトキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-メトキシ-2'-カルボキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-メトキシ-5-スルホベンゾフェノントリヒドレート、2-ヒドロキシ-4-n-オクトキシベンゾフェノン、2, 2', 4, 4'-テトラヒドロキシベンゾフェノン、4-ドデシルキシ-2-ヒドロキシベンゾフェノン、ビス(5-ベンゾイル-4-ヒドロキシ-2-メトキシフェニル)メタン、2-ヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノン-5-スルホン酸などが挙げられる。

【0050】ベンゾトリアゾール系紫外線吸収剤としては、2-(2'-ヒドロキシ-5'-メチルフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-3', 5'-ジ-tert-ブチルフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-3'-tert-ブチル-5'-メチルフェニル)-5-クロロベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-3', 5'-ジ-tert-ブチルフェニル)-5-クロロベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-5'-オクチルフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-3', 5'-ジアミルフェニル)ベンゾトリアゾール、2-[2'-ヒドロキシ-3'-(3'', 4'', 5'', 6''-テトラヒドロフタルイミドメチル)-5'-メチルフェニル]ベンゾトリアゾール、2, 2'-メチレンビス[4-(1, 1, 3, 3-テトラメチルブチル)-6-(2H-ベンゾトリアゾール-2-イル)フェノール]などを挙げることができる。

【0051】シアノアクリレート系紫外線吸収剤としては、2-エチルヘキシル-2-シアノ-3, 3-ジフェニルアクリレート、エチル-2-シアノ-3, 3-ジフェニルアクリレートなどを挙げることができる。

## 12

【0052】これらの化合物は、上記芳香族化合物ジヒドロキシ化合物とジアリールカーボネートとを溶融重縮合してポリカーボネートを製造するに際して、末端停止剤として反応系に炭素数が10~40、好ましくは15~40のフェノール類を、芳香族系有機二水酸基化合物に対して0.05~1.0モル%、好ましくは0.5~7モル%、さらに好ましくは1~5モル%の量で存在させる。

【0053】上記のような炭素数が10~40のフェノール類として、以下のような化合物が用いられる。o-  
m-ブチルフェノール、p-シクロヘキシルフェノール、o-フェニルフェノール、m-イソブチルフェノール、m-n-ニルフェノール、p-tert-ブチルフェノール、o-m-ベンチルフェノール、p-クミルフェノール、p-m-ベンチルフェノール、o-ナフチルフェノール、p-n-ベンチルフェノール、m-n-ヘキシルフェノール、2, 6-ジ-tert-ブチルフェノール、2, 4-ジ-tert-ブチルフェノール、3, 5-ジ-tert-ブチルフェノール、2, 6-ジクミルフェノール、3, 5-ジクミルフェノール、2, 2, 2-トリメチル-4-(ヒドロキシフェニル)クロマン等のモノヒドロキシクロマン誘導体などの1価のフェノールが用いられる。

【0054】このように上記のような使用量で組み合わせた触媒は、重縮合反応を十分な速度で進行させ、高分子量のポリカーボネートを、高い重合活性で生成させることができ好ましい。

【0055】このような触媒の存在下、芳香族ジヒドロキシ化合物とジアリールカーボネートとの重縮合反応は、従来知られている重縮合反応条件と同様な条件下で行うことができる。

【0056】具体的には、第一段目の反応を80~250℃、好ましくは100~230℃、さらに好ましくは120~190℃の温度で、0~5時間、好ましくは0~4時間、さらに好ましくは0~3時間、減圧下、芳香族ジヒドロキシ化合物とジアリールカーボネートとを反応させる。次いで反応系の真空度を高めながら反応温度を高めて、芳香族ジヒドロキシ化合物とジアリールカーボネートとの反応を行い、最終的には5mmHg以下、好ましくは1mmHg以下の減圧下で、240~320℃で芳香族ジヒドロキシ化合物とジアリールカーボネートとの重縮合反応を行う。

【0057】上記のような重縮合反応は、連続式で行ってもよく、バッチ式で行っても良い。また上記の反応を行うに際して用いられる反応装置は、槽型であっても管型であっても塔型であっても良い。

【0058】上記のようにして得られる反応生成物であるポリカーボネートでは、通常、20℃中で測定した固有粘度(メチレンクロライド溶媒(重量比40/60))が0.1~1.0、好ましくは0.2~0.8である。

【0059】本発明では上記のようにして得られるポリカーボネートに本発明の目的を損なわない範囲で通常の耐熱安定性、紫外線吸収剤、離型剤、着色剤、帯電防止剤、滑剤、防曇剤、天然油、合成油、ワックス、有機系充填剤、無機系充填剤などを添加しても良い。

#### 【0060】

【発明の効果】本発明によればポリマー色調が良好で副反応が抑制され、高重合度化した場合も分岐反応に起因する不溶物、異物の生成が少ないポリカーボネートが製造できる。また成形加工時にも分岐反応その他の副反応が抑制され、装置内でのやけ、着色、不溶化、異物の生成を低いレベルで抑えることができる。

#### 【0061】

【実施例】以下、実施例を挙げて本発明を説明する。本発明において物性測定は次の方法に従って行った。

(i) 固有粘度 $[\eta]$ : 塩化メチレン中20℃でウベローテ粘度計で測定した。

(ii) 異物生成: SUS316試験管中ポリマーを窒素気流下、290℃で20時間処理して得られたポリマーを粉砕した。ポリマー5gを塩化メチレン100ml中に添加し超音波洗浄し溶解した。得られたポリマー溶液を1ミクロンミリポアフィルターで0.5kg/cm<sup>2</sup>の加圧下濾過した。

濾過性は「良好」・・・15分未満で濾過、

「やや不良」・・・15～30分で濾過、

「不良」・・・濾過時間が30分を越える

の3段階で評価した。

フィルター上の黒色異物は、「少」・・・10個未満、

「中」・・・10～20個、

「多」・・・20個を越える

の3段階で評価した。

(iii) ポリマー色調:

(a) L/b: 3mm厚の射出成形板をシリンダー温度300℃射出圧力100kg/cm<sup>2</sup>金型温度90℃で成形し、X、Y、Z値を日本電色工業製Color and Color Defference Meter ND-1001DPで透過法でL/bを測定した。

(b) ヘーズ: 同上射出成形板を日本電色工業製NDH-200で測定した。

10 【0062】[実施例1～6、比較例1～4]ビスフェノールA228部、ジフェニルカーボネート220部および表1、表2及び表3に示す種類、量の触媒を攪拌装置、蒸留器および減圧装置を備えた反応槽に仕込み窒素置換をした後、140℃で溶解した。30分間攪拌した後、内温を180℃に昇温し、徐々に減圧し100mmHgで30分間反応するフェノールを溜去した。

【0063】さらに200℃に昇温しつつ徐々に減圧し50mmHgで30分間フェノールを溜出しつつ反応させた。

20 【0064】さらに220℃、30mmHgまで徐々に昇温、減圧し、同温同圧で30分、さらに240℃ 10mmHg、260℃ 1mmHg、270℃ 1mmHg以下にまで上記と同じ手順で昇温、減圧を繰り返し反応を続行した。最終的に同温同圧で2時間重合を行いポリカーボネート樹脂を製造した。

【0065】これらポリカーボネート樹脂の物性を表1、表2及び表3に示す。

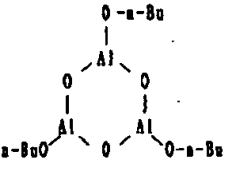
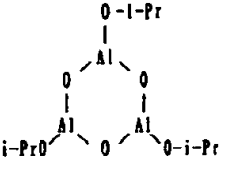
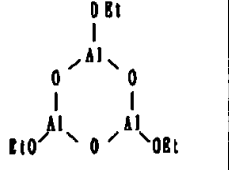
#### 【0066】

【表1】



15

16

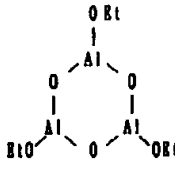
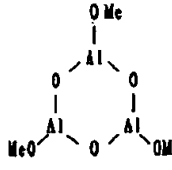
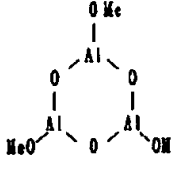
		実施例 1	実施例 2	実施例 3
触媒 量 (g/3PA・1g)		テトラメチルアンモニウム ヒドロキシド  $1.0 \times 10^{-4}$	テトラブチルアンモニウム ヒドロキシド  $5.0 \times 10^{-5}$	テトラメチルアンモニウム ヒドロキシド  $1.0 \times 10^{-4}$
		ビスフェノールA 2ナトリ ウム塩  $1.0 \times 10^{-5}$	水酸化ナトリウム  $1.0 \times 10^{-6}$	ビスフェノールA 2ナトリ ウム塩  $1.0 \times 10^{-6}$
		 $5.0 \times 10^{-5}$	 $1.0 \times 10^{-5}$	 $1.0 \times 10^{-6}$
固有粘度		0.52	0.56	0.49
色 相	L/b	66/1.2	66/1.4	68/1.0
	ヘーズ	0.2	0.2	0.2
濾過性		良好	良好	良好
黒色異物		少	少	少

【0067】

\* \* 【表2】

17

18

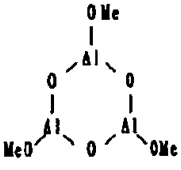
		実施例 4	実施例 5	実施例 6
触媒 量 (g/BPA・1g)		テトラメチルアンモニウム ボロハイドライド	テトラメチルアンモニウム ヒドロキシド	テトラメチルアンモニウム アセテート
		$2.0 \times 10^{-4}$	$5.0 \times 10^{-4}$	$1.0 \times 10^{-4}$
		ステアリン酸リチウム	チオシアン酸カルシウム	水酸化ナトリウム
		$2.0 \times 10^{-5}$	$5.0 \times 10^{-5}$	$1.0 \times 10^{-6}$
				
		$1.0 \times 10^{-5}$	$1.0 \times 10^{-6}$	$5.0 \times 10^{-7}$
固有粘度		0.53	0.48	0.50
色 相	L/b	68/1.3	66/1.4	68/1.2
	ヘーズ	0.2	0.3	0.2
濾過性		良好	良好	良好
黒色異物		少	少	少

【0068】

\* \* 【表3】

19

20

	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4
触媒 量 (g/BPA・1g)	テトラメチルアン モニウムヒドロキ シド $1.0 \times 10^{-4}$	—	テトラメチルアン モニウムヒドロキ シド $1.0 \times 10^{-4}$	—
	—	水酸化ナトリウム $1.0 \times 10^{-5}$	ビスフェノールA 2ナトリウム塩 $1.0 \times 10^{-5}$	水酸化ナトリウム $1.0 \times 10^{-5}$
	—	—	—	 $1.0 \times 10^{-4}$
固有粘度	0.38	0.56	0.55	0.50
色 相	L/b	68/1.2	65/1.4	65/1.5
	ヘーズ	0.2	0.4	0.3
透過性	良好	不良	やや不良	良好
黒色異物	少	多	多	少

【0069】本発明により製造したポリカーボネートは重合速度が速く、不溶性異物の生成が少なく迅速に濾過できた。一方、比較例1によれば、重合活性が低く、不十分であり、比較例2および比較例3によれば濾過時にフィルター上にゲル状異物が多数見られ、比較例4によ

\*れば低温での反応速度が遅く、色相の劣化が見られた。  
 30 本発明により製造したポリカーボネートは、上記色調評価射出成形板の成型時、一度成型を終了した後成型を再開した場合、目視による黒色異物の生成数が少ない水準を保っていた。

フロントページの続き

(72)発明者 阿部 正典

山口県岩国市日の出町2番1号 帝人株式  
 会社岩国研究センター内

PUB-NO: JP408208825A  
DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 08208825 A  
TITLE: PRODUCTION OF AROMATIC POLYCARBONATE

PUBN-DATE: August 13, 1996

INVENTOR-INFORMATION:

NAME

COUNTRY

SASAKI, KATSUJI

FUNAKOSHI, WATARU

HIRATA, SHIGEKI

ABE, MASANORI

INT-CL (IPC): C08 G 64/30

ABSTRACT:

PURPOSE: To obtain an aromatic polycarbonate, having a high rate of polymerization reaction and excellent in heat resistance without coloring by carrying out the melt polycondensation in the presence of a specific catalyst system.

CONSTITUTION: A catalyst comprising (C) a basic compound containing nitrogen (e.g. tetramethylammonium hydroxide), (D) an alkali(alkaline earth) metallic compound (e.g. NaOH) and (E) a cyclic aluminum compound [e.g. a compound of formula I (Ra, Rb and Rc are each a 1-20C monovalent hydrocarbon) [e.g. a compound of formula II (Me is methyl)] is present in carrying out the melt polycondensation of (A) an aromatic dihydroxy compound (e.g. bisphenol A) with (B) a diaryl carbonate to afford the objective polycarbonate. Furthermore, e.g. the components are preferably used in amounts within the range of 10-5 to 10-3mol component (C), 10-7 to 10-5mol component (D) and 10-7 to 10-5mol component (E) based on 1mol component (A).

L19: Entry 1 of 1

File: DWPI

Dec 3, 2002

DERWENT-ACC-NO: 1996-422052  
DERWENT-WEEK: 200281  
COPYRIGHT 2003 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: Prepn. of aromatic polycarbonate with good polymer colour tone - by applying melt polycondensation to aromatic dihydroxy cpd. and diaryl carbonate in presence of catalyst consisting on nitrogen-contg. basic cpd., alkaline metal cpd. and cyclic aluminium cpd.

PRIORITY-DATA: 1995JP-0015058 (February 1, 1995)

PATENT-FAMILY:

PUB-NO	PUB-DATE	LANGUAGE	PAGES	MAIN-IPC
JP 3352838 B2	December 3, 2002		011	C08G064/30
JP 08208825 A	August 13, 1996		011	C08G064/30

INT-CL (IPC): C08 G 64/30

ABSTRACTED-PUB-NO: JP 08208825A  
BASIC-ABSTRACT:

Polycarbonate is prepd. by applying melt polycondensation to an aromatic dihydroxy cpd. and diaryl carbonate, reactions are done in the presence of a catalyst consisting of: (a) a N-contg. basic cpd.; (b) an alkaline metal cpd. and/or an alkaline earth metal cpd.; and (c) a cyclic Al cpd. of formula (I). Ra, Rb, and Rc = 1-20 C monovalent hydrocarbon gps.

ADVANTAGE - The aromatic polycarbonate has good polymer colour tone, and depresses a side reaction. Less growth of insol. matters and foreign matters due to a branch reaction is observed in applying high degree of polymerisation to the aromatic polycarbonate. In moulding the aromatic polycarbonate, the branch reaction and other side reactions are depressed.